

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Бабин А.Н., Гусева М.А., Хасков М.А., Ткачук А.И.

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ), г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

Процесс совмещения эпоксидных олигомеров с термопластичными модификаторами был исследован методами ротационной вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные реологические зависимости отражают характер изменения вязкости при совмещении жидких и порошкообразных полимеров. Установлено, что происходит взаимодиффузия компонентов смеси, которая сопровождается уменьшением размеров частиц, при этом зависимость вязкости от температуры соответствует уравнению Аррениуса.

Исследовано поведение смесей эпоксидных олигомеров ЭД-20, УП-637, ЭН-6, УП-643 и ЭХД в зависимости от концентрации термопласта. Найдена линейная зависимость температурного интервала растворения от содержания карбовых групп в полиарилсульфоне. Показано, что области тепловых эффектов на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, совпадающие с областями аномального увеличения вязкости, наблюдаемыми на реологических кривых, относятся не к химическому взаимодействию, а к процессу растворения. В процессе совмещения термопласта с эпоксидным олигомером УП-637 не проявляются эффекты растворения полисульфонов. Предположили, что их отсутствие связано с необходимостью нагревания эпоксирезорциновой смолы при совмещении ее с полисульфоном.

Выбор оптимального соотношения между компонентами и регулирование их физико-химических характеристик обеспечивает получение материалов с требуемыми свойствами. Описанный в данной работе подход к определению оптимальной температуры совмещения полиарилсульфонов с эпоксидными олигомерами может быть использован для выбора технологических параметров изготовления полимерных композиций.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного направления 15: Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: реология полимерных связующих; ротационная вискозиметрия; дифференциальная сканирующая калориметрия; модификация; полисульфон; эпоксидные олигомеры

STUDY OF THE BLENDING OF EPOXY OLIGOMERS WITH THERMOPLASTIC MODIFIERS PROCESS

Babin A.N., Guseva M.A., Haskov M.A., Tkachuk A.I.

All-Russia Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia

ABSTRACT

The process of blending of the epoxy oligomers with thermoplastic modifiers was studied by rotational viscometry and differential scanning calorimetry. The rheological dependences obtained reflect the nature of the change in viscosity when liquid and powdered polymers are blended. It is established that there is interdiffusion of the mixture components, which is accompanied by a decrease in particles size, while the temperature dependence of viscosity is in accordance with the Arrhenius equation.

The rheological behavior of blends of epoxy oligomers ED-20 (bisphenol A epoxy), UP-637 (resorcinol epoxy), EN-6, UP-643 (novolac epoxy) and EHD (chlorine containing epoxy) depending on the concentration of the thermoplastic was investigated. The linear dependence of temperature interval of the dissolution from the content of card groups in polyarylsulfones is found. It is shown that thermal effects on the differential scanning calorimetry curves coinciding with areas of abnormal viscosity increase observed for flow curves, do not refer to chemical interaction but to a dissolution process.

In the process of blending of a thermoplastic with epoxy oligomer UP-637 there are no effects of polysulfones dissolution. It is assumed that this is because of the necessity of heating of epoxy resin when blending with polysulfone.

The choice of the optimal ratio between the components and the regulation of their physico-chemical characteristics of the materials provides the desired properties. The approach described in this work to determination of temperatures of combination polyarylsulfones with epoxy oligomers can be used to select process parameters for producing polymer compositions.

Work carried out in the framework of the integrated areas of 15: nanostructured amorphous materials and coatings ("Strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030").

Keywords: rheology of polymeric binder; rotational viscometry; differential scanning calorimetry (dsc); modification; polysulfone; epoxy oligomers

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полимерного композиционного материала (ПКМ) определяются сочетанием свойств армирующего наполнителя и полимерной матрицы, а также эффективностью их совместной работы. Комплекс свойств полимерной матрицы композиционного материала создается на стадии разработки связующего сочетанием различных компонентов, продуктов их направленного модифицирования. Базовыми компонентами для получения связующих являются эпоксидные, полиэфирные, винилэфирные, цианэфирные, тетранитрильные, кремнийорганические и др. мономеры и олигомеры, [2-7].

Композиты на основе эпоксидных олигомеров наиболее широко применяются в различных областях промышленности благодаря хорошим адгезионным характеристикам, водостойкости, высоким физико-механическим свойствам и технологичности в широком интервале температур, способностью отверждаться без выделения побочных продуктов. В настоящее время химическая промышленность выпускает несколько видов эпоксидных смол, наиболее популярными являются диановые смолы. Наличие у них двух функциональных групп – эпоксидных и гидроксильных – позволяет применять отвердители и модификаторы различных классов, при этом изменяя физико-механические свойства получаемых материалов в широких пределах. Ряд высокофункциональных эпоксидных смол применяется для получения связующих с повышенной плотностью поперечных сшивок, за счет увеличения количества эпоксидных групп и уменьшения расстояния между ними. Примерами таких смол

являются эпоксидная смола на основе резорцина УП-637 и эпоксиноволачные смолы ЭН-6 и УП-643. Структура этих смол позволяет получать полимерные связующие с высокой прочностью и модулем Юнга. На основе галогенсодержащей эпоксидной смолы ЭХД производят материалы с повышенной термостойкостью, водостойкостью и пониженной горючестью [5,7-9].

Для улучшения физико-механических свойств композитных материалов эпоксидные смолы подвергают модификации. Как правило, полимерные смеси получают смешением эпоксидных олигомеров с олигомерами других классов – полиэфирами, кремнийорганическими соединениями и др. Для повышения прочности полимерных матриц часто применяют модификацию термопластичными полимерами. Наибольшее распространение в качестве таких термопластов получили полисульфоны (ПСФ). Полисульфоны – это аморфные полимеры, обладающие повышенной стойкостью к химическому воздействию, устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции, к радиационным воздействиям. С применением полиарилсульфонов получают термопластичные материалы с рабочими температурами длительной эксплуатации 200°C и выше [10-12].

Модификация полимерных матриц термопластичными добавками позволяет получить гетерофазную структуру, обеспечивающую различные механизмы упрочнения. Свойства полимерной гетерогенной структуры определяются как ее морфологией, так и свойствами отдельных фаз, а также свойствами границы раздела между фазами. Выбор состава связующего и проведение технологического процесса его синтеза во многом определяет конечные свойства пластиков. Однако оптимизация состава связующего с точки зрения конечных свойств полимерной матрицы не может проводиться без учета технологических требований к переработке связующего в композиционный материал. При этом вид технологии получения композитов накладывает разнообразные требования к связующим, которые необходимо учитывать при их создании.

Существуют различные технологии получения ПКМ – препреговые (с предварительной пропиткой связующим упрочняющих материалов), инфузионные, пропитка под давлением, использование пленочных связующих, намотка, ручная пропитка. При использовании автоклавной технологии возможно применение полимерных связующих, обладающих высокими прочностными характеристиками. Производство полимерных композиционных материалов требует наряду с конечными свойствами матрицы оптимизировать и технологические свойства связующего для использования его в той или иной технологии получения ПКМ. Поэтому разработка полимерных связующих требует изучения вопросов влияния компонентного состава на свойства полимерной матрицы, процессов фазового разделения многокомпонентной системы полимерного связующего как в процессе получения, так и при отверждении. Процессам совмещения термопластичных модификаторов различных классов с эпоксидными олигомерами посвящены работы [13-15]. Исследования построены на основе анализа фазовых диаграмм, интерферограмм и профилей распределения концентраций. Однако важным технологическим аспектом является температура совмещения термопластичных модификаторов с эпоксидными олигомерами. Таких исследований для рассматриваемых систем не опубликовано. Поэтому основной задачей настоящей работы стало

исследование зависимости реокинетического и теплофизического поведения смесей эпоксидных олигомеров с ПСФ в процессах их совмещения.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Характеристика исходных веществ:

Использовали коммерчески доступные эпоксидные смолы ЭД-20, ЭХД, ЭН-6, УП-643, УП-637, полисульфоны ПСК-1, ПСФФ-30, ПСФФ-70, ПСФФ-90, диметилформамид.

Методика приготовления образцов:

Порошок ПСФ вводили в ЭД-20, ЭХД, ЭН-6, УП-643, при комнатной температуре перемешиванием в стеклянном стакане. Затем из полученной массы отбирались пробы для дальнейших исследований.

При подготовке образцов смеси ПСФ с УП-637 эпоксидная смола предварительно прогревалась при температуре 80°C.

Методы анализа:

Реологические испытания смесей проводили на реометре AR2000ex (США). Образец помещали на измерительную ячейку, термостатировали при заданной температуре около 5 минут, затем проводили измерения вязкости в динамическом режиме со скоростью нагрева 2°C/мин и постоянной скоростью сдвига 1 с⁻¹.

Данные ДСК получали на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока Netzsch DSC 204 F1 при нагревании от 25 до 180°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере азота (чистота 99,999%, скорость потока 50 мл/мин).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение температурных интервалов растворения термопластичных олигомеров в эпоксидных позволяет оптимизировать процесс получения связующего. Реологическое поведение смеси олигомера ЭД-20 с порошкообразным ПСФ при нагреве с постоянной скоростью показано на рис.1 [16].

Представленные зависимости отражают характер изменения вязкости на различных стадиях смешения жидких и порошкообразных полимеров. Вязкость снижается при повышении температуры в соответствии с уравнением Аррениуса ($\eta = A \exp(B/RT)$) (рис.2).

После достижения температуры 70°C (рис.1), дальнейший ее рост приводит к росту вязкости системы, что связано с процессом растворения ПСФ в эпоксидном олигомере. Происходит набухание сухого ПСФ в жидком эпоксидном олигомере, и на реологической кривой проявляется течение дисперсной системы. При взаимодиффузии эпоксидного олигомера и термопласта вокруг частиц образуются концентрационные градиенты, протяженность которых определяется размером частиц и временем наблюдения [13]. Процесс диффузии термопласта в эпоксидный олигомер приводит к увеличению вязкости дисперсной среды, при этом уменьшается размер частиц дисперсной фазы термопласта. Вязкость раствора выше вязкости дисперсной системы, с чем и связан рост вязкости в процессе растворения. Процесс растворения завершается при температуре 85-86°C – это характеризуется переходом через максимум. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению вязкости в соответствии с уравнением Аррениуса. После образования однофазной системы

в соответствии с законами течения высоковязких растворов значение вязкости с ростом температуры уменьшается [17,18].

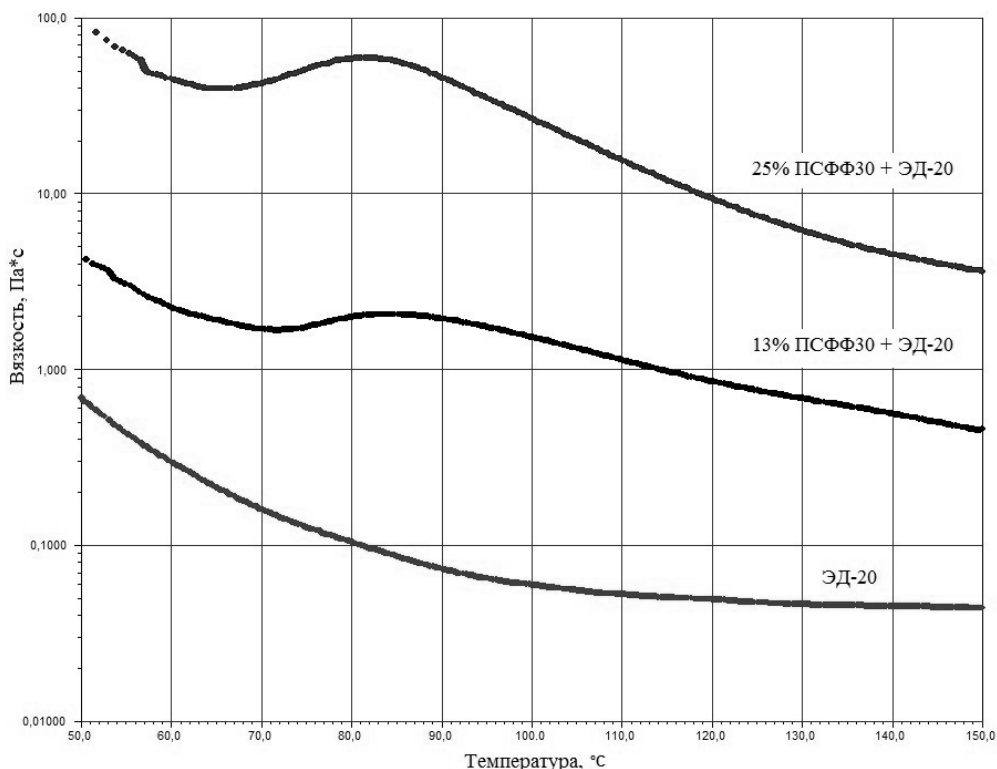


Рис.1. Зависимость вязкости смесей ЭД-20 и ПСФФ-30 (13 и 25% масс.) от температуры в условиях нагрева со скоростью 2°C/мин.

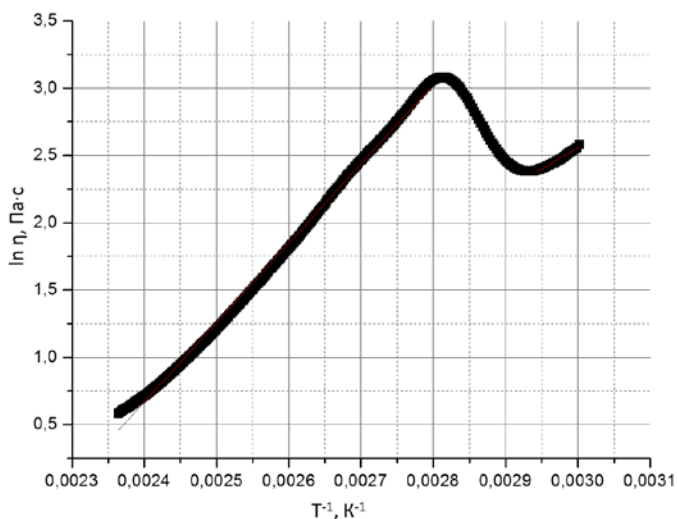


Рис.2. Зависимость вязкости смеси ЭД-20 и ПСФФ-30 (25% масс.) согласно закону Аррениуса.

Получившийся раствор является гомогенным и стабильным в интервале исследуемых температур от 20 до 160°C. Реологическое исследование в процессе повторного нагрева-охлаждения образца не выявило какого-либо эффекта в исследованном диапазоне температур, что говорит о стабильности раствора и отсутствии разделения фаз (рис.3).

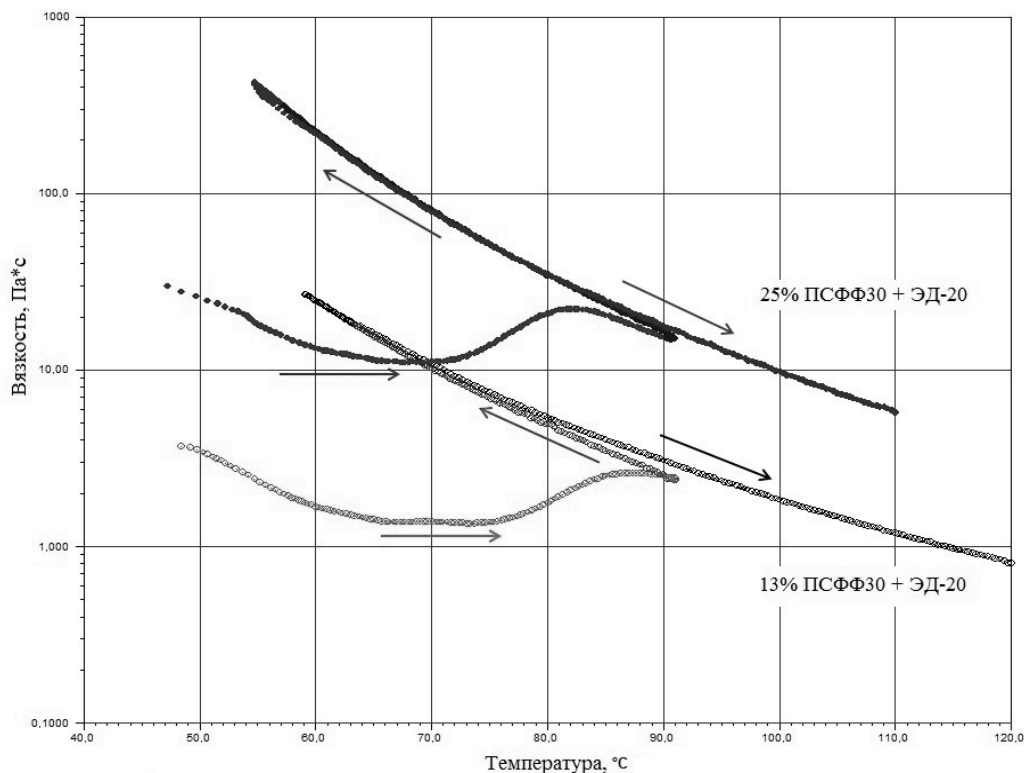


Рис.3. Зависимость вязкости смеси ЭД-20 и ПСФФ-30 (13 и 25% масс.) от температуры в условиях циклического нагрева-охлаждения со скоростью 2°С/мин.

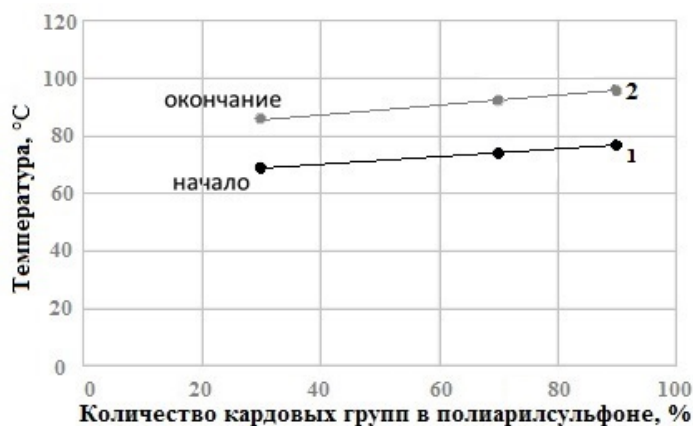


Рис.4. График зависимости температурного интервала процесса совмещения ПСФФ-30, ПСФФ-70 и ПСФФ-90 с эпоксидным олигомером ЭД-20 от количества карбонных групп в термопласте (1 – начало растворения, 2 – окончание растворения).

Использованные в исследовании ПСФФ-30, ПСФФ-70 и ПСФФ-90 отличаются количеством карбонных групп в своем составе. Реологические исследования этих систем с эпоксидным олигомером ЭД-20 показали, что с увеличением числа карбонных групп в структуре ПСФ температурный интервал растворения термопласта в олигомере смещается в область более высоких температур. При этом наблюдается линейная зависимость смещения температурного интервала растворения от количества карбонных групп (рис.4).

Исследование процесса растворения ПСФ в эпоксидном олигомере методом дифференциальной сканирующей калориметрии показывает, что процесс совмещения термопласта с эпоксидным олигомером ЭД-20 сопровождается экзотермическим тепловым эффектом (рис.5). Температурные интервалы экзотермических пиков для систем с различными термопластами различаются, причём наблюдается монотонный сдвиг пика в высокотемпературную область при увеличении содержания в термопласте карбовых групп (рис.5). В целом области тепловых эффектов совпадают с областями аномального увеличения вязкости, наблюдаемыми на реологических кривых. Величины тепловых эффектов составляют от 8 до 10 Дж/г.

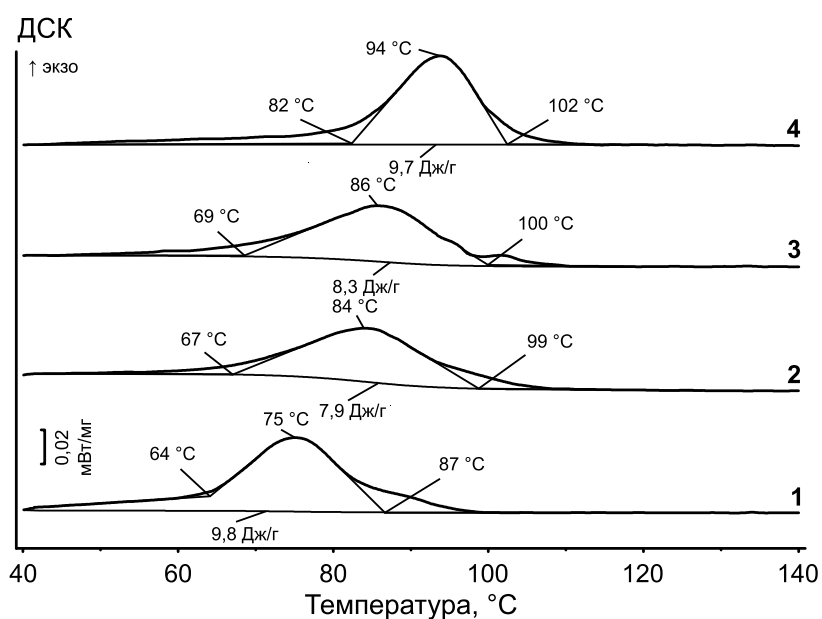


Рис.5. Кривые ДСК, полученные при совмещении полисульфонов с эпоксидным олигомером ЭД-20 (1 – ПСК-1; 2 – ПССФ-30; 3 – ПССФ-70; 4 – ПССФ-90).

Очевидно, что наблюдаемый тепловой эффект может быть связан либо с химическим взаимодействием концевых групп полисульфона с эпоксидной смолой, либо с процессом растворения полисульфона. Для определения природы данного теплового эффекта был проведён эксперимент, заключающийся в растворении смеси эпоксидной смолы с ПСФФ-30 в диметилформамиде (60%-ный раствор) и изучении полученного раствора методом ДСК. На кривой ДСК раствора экзотермический тепловой эффект отсутствовал (рис.6), что свидетельствует о том, что он относится не к химическому взаимодействию, а к процессу растворения. Экзотермический характер процесса растворения аморфных полимеров подтверждается литературными данными [19,20].

Кроме теплового эффекта растворения ПСФ в эпоксидном олигомере в диапазоне температур 25-140°C не наблюдается процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Можно сделать вывод, что в исследуемом диапазоне температур не наблюдается взаимодействие эпоксидного олигомера с ПСФ.

Эпоксидные олигомеры другой структуры аналогичным образом проявляют себя в процессе взаимодействия с ПСФ. Исследование эпоксидных олигомеров ЭХД, ЭН-6, УП-643 показывают, что наблюдается аналогичная картина

экзотермических эффектов процесса растворения (рис.7), однако температурные интервалы тепловых эффектов существенно зависят от природы смолы.

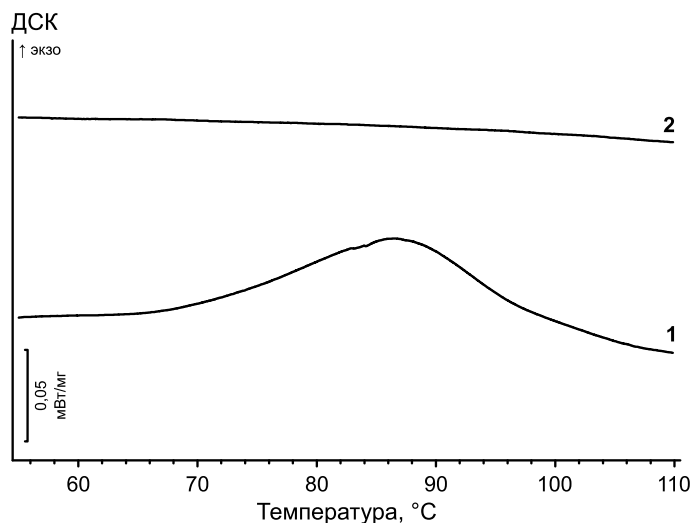


Рис.6. Кривые ДСК смеси ЭД-20 / ПССФ-30 (1) и 60 %-ного раствора этой смеси в ДМФА (2)

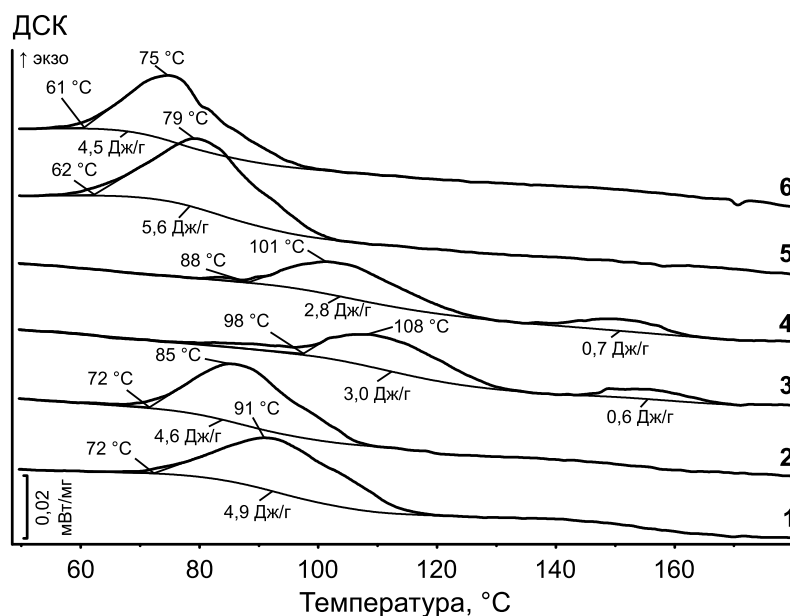


Рис.7. Кривые ДСК при совмещении ПСФФ-30 и ПСК-1 с эпоксидными олигомерами ЭХД, ЭН-6, УП-643. Содержание ПСФ 25% масс. (1 – ЭХД / ПСФФ-30; 2 – ЭХД / ПСК-1; 3 – ЭН-6 / ПСФФ-30; 4 – ЭН-6 / ПСК-1; 5 – УП-643 / ПСФФ-30; 6 – УП-643 / ПСК-1).

Если рассматривать температуру экзотермического пика как показатель термодинамической совместимости эпоксидного олигомера с ПСФ, то можно построить ряд совместимости УП-643>ЭД-20>ЭХД>ЭН-6.

Исследование системы УП-637/ПСФФ-30 показало, что на зависимостях вязкости от температуры не проявляются эффекты растворения ПСФ (рис.8). Тепловых эффектов растворения полисульфона в эпоксидном олигомере не наблюдается и при исследованиях методом ДСК (рис.9).

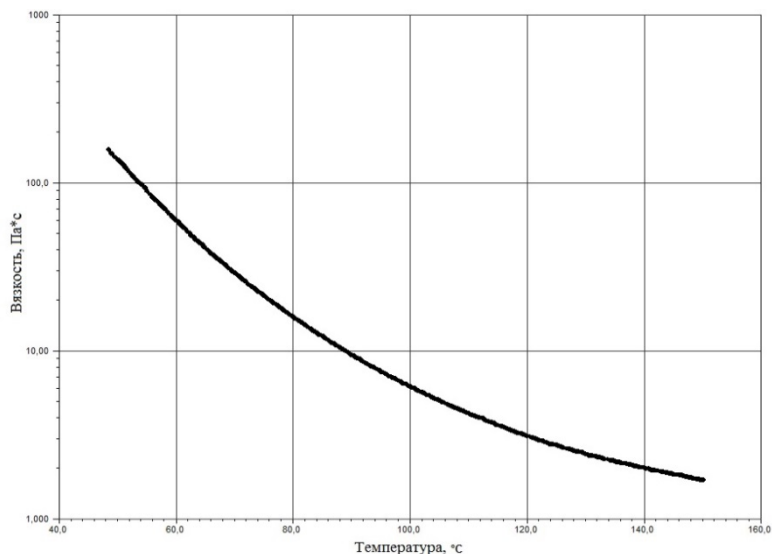


Рис.8. Зависимость вязкости смеси УП-637 / ПСФФ-30 (25% масс.) от температуры в условиях нагрева со скоростью 2°С/мин.

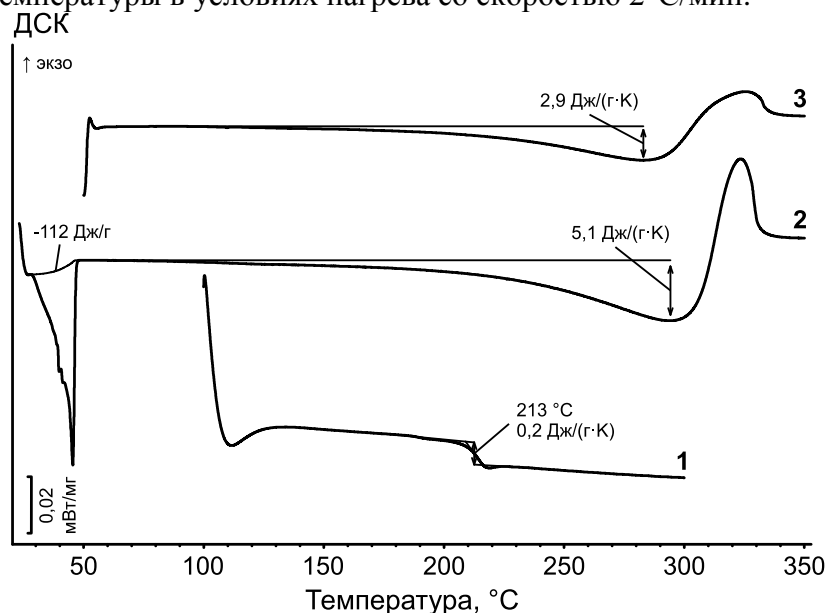


Рис.9. Кривые ДСК смеси УП-637 / ПСФФ-30 (25% масс.), где: 1 – ПСФФ-30; 2 – УП-637; 3 – УП-637 / ПСФФ-30.

Отсутствие каких-либо проявлений тепловых эффектов и аномалий вязкости можно объяснить влиянием предварительного прогрева кристаллической эпоксирезорциновой смолы при ~80°С перед процессом совмещения с термопластом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реологическим методом и методом ДСК проведена оценка температурных интервалов растворения полисульфонов в эпоксидных олигомерах. Установлено, что процесс совмещения сопровождается экстремумами на зависимости вязкости от температуры и экзотермическими тепловыми эффектами, связанными с процессами растворения термопластов в эпоксидных олигомерах. Установлена линейная зависимость температурного интервала растворения от количества карбовых групп в полисульфонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. *Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»* // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1. – С.3-33.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. *Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites* // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – Vol.8. – No.3-4. – Pp.163-185.
3. Каблов Е.Н. *Материалы для авиакосмической техники* // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2007. – №5. – С.7-27.
4. Каблов Е.Н. *Композиты: сегодня и завтра* // Металлы Евразии. – 2015. – №1. – С.36-39.
5. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. *Связующие для полимерных композиционных материалов*. Учебн. пособие по специальности «Композиционные наноматериалы». – М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
6. Гусева М.А. *Циановые эфиры – перспективные терморреактивные связующие (обзор)* // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №2. – С.45-50.
7. Гуртовник И.Г., Соколов В.И. и др. *Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков*. – М.: Мир, 2003. – 368 с.
8. Бабин А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. *Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом* // Труды ВИАМ. – 2016. – №1. – Ст.11. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
9. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. *Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов* // Труды ВИАМ. – 2015. – №11. – Ст.05. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
10. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. *Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях* // Труды ВИАМ. – 2015. – №9. – Ст.11. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
11. Муранов А.Н., Малышева Г.В., Нелюб В.А. и др. *Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе гетерогенной матрицы* // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №4. – С.2-6.
12. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. *Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор)* // Труды ВИАМ. – 2015. – №6. – Ст.09. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.
13. Будылин Н.Ю. *Фазовые равновесия и взаимодиффузия в системах реактопласты – термопласты* / Автореферат дисс. на соискание к.х.н. – Москва, 2014. – 28 с.
14. Бухтеев А.Е. *Растворимость и диффузия в системе эпоксидные олигомеры-термопласты* / Автореферат дисс. на соискание к.х.н. – Москва, 2013. – 26 с.
15. Шапагин А.В. *Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры-термопласты* / Автореферат дисс. на соискание к.х.н. – Москва, 2004. – 27 с.
16. Бабин А.Н., Гусева М.А. *Реологический метод исследования растворимости компонентов в полимерных композициях* // Все материалы. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. – 2016. – №4. – С.17-20.

17. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. *Олигомерное состояние вещества*. – М.: Наука, 2005. – 252 с.
18. Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. и др. *Фазовая стабильность и реологические характеристики систем термoplast-полимеризационноспособное соединение в условиях приложения механического поля* // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13. – №4. – С.911-915.
19. Wohlfarth C. *CRC handbook of enthalpy data of polymer-solvent systems*. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. – 623 p.
20. Filisko F.E., Raghava R.S., *Amorphous structure heat: heats of solutions versus temperature for polysulfone in o-dichlorobenzene* // J. Macromol. Sci.-Phys. B. – 1976. – Vol.12. – No.3. – Pp.317-325.

REFERENCES

1. Kablov E.N. *Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskij napravlenij razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of "VIAM" SRC of RF to implement the "Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030]*. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, No.1, Pp.3-33.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. *Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites*. Nanotechnologies in Russia, 2013, Vol.8, No.3-4, Pp.163-185.
3. Kablov E.N. *Materialy dlja aviakosmicheskoi tehniki [Materials for aerospace engineering]*. Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik, 2007, No.5, Pp.7-27.
4. Kablov E.N. *Kompozity: segodnja i zavtra [Composites: Today and Tomorrow]*. Metally Evrazii, 2015, No.1, Pp.36-39.
5. Alent'ev A.Ju., Jabloкова M.Ju. *Svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Binders for polymeric composite materials]*. Uchebn. posobie po special'nosti «Kompozicionnye nanomaterialy». – Moskva: Himicheskij fakul'tet MGU im. M.V. Lomonosova, 2010, 69 p.
6. Guseva M.A. *Cianovye jefiry – perspektivnye termoreaktivnye svjazujushhie (obzor) [Cyanate ethers - perspective thermosetting binders (review)]*. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, No.2, Pp.45-50.
7. Gurtovnik I.G., Sokolov V.I. et al. *Radioprozrachnye izdelija iz stekloplastikov [Radio-products from fiberglass]*. Moskva: Mir, 2003, 368 p.
8. Babin A.N., Guseva M.A., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. *Issledovanie reologicheskij i strukturnyh harakteristik jepoksidnyh svjazujushhij, modifirovannyh poliizocianatom [Study of the rheological and structural characteristics of epoxy resins, modified polyisocyanate]*. Trudy VIAM, 2016, No.1, DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
9. Bejder Je.Ja., Petrova G.N. *Termoplastichnye svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Thermoplastic binders for polymeric composite materials]*. Trudy VIAM, 2015, No.11, DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
10. Petrova A.P., Dement'eva L.A., Lukina N.F., Chursova L.V. *Kleevye svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov na ugle- i steklonapolniteljah [Adhesive binders for polymeric composite materials on carbon and glass fillers]*. Trudy VIAM, 2015, No.9, DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
11. Muranov A.N., Malysheva G.V., Neljub V.A. et al. *Issledovanie svojstv polimernyh kompozicionnyh materialov na osnove geterogennoj matricy [Studying the*

- properties of polymer composites based on a heterogeneous matrix*]. Vse materialy. Jenciklopedicheskiy spravochnik, 2012, No.4, Pp.2-6.
12. Guljaev A.I., Zhuravleva P.L. *Metodologicheskie voprosy analiza fazovoj morfologii materialov na osnove sinteticheskikh smol, modificirovannykh termoplastami (obzor) [Methodological issues analysis phase morphology of materials based on synthetic resins, modified thermoplastics (review)]*. Trudy VIAM, 2015, No.6, DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.
 13. Budylin N.Ju. *Fazovye ravnovesija i vzaimodiffuzija v sistemah reaktoplasty – termoplasty [Phase equilibrium and interdiffusion in systems thermosets-thermoplastics]*. Avtoreferat diss. na soiskanie k.h.n., Moskva, 2014, 28 p.
 14. Bukhteev A.E. *Rastvorimost' i diffuziia v sisteme epoksidnye oligomery – termoplasty [Solubility and diffusion in the system epoxy oligomers thermoplastics]*. Avtoreferat diss. na soiskanie k.h.n., Moskva, 2013, 26 p.
 15. Shapagin A.V. *Strukturoobrazovanie v sistemakh epoksidnyi oligomer – termoplasty [Pattern formation in systems of epoxy oligomers thermoplastics]*. Avtoreferat diss. na soiskanie k.h.n., Moskva, 2004, 27 p.
 16. Babin A.N., Guseva M.A. *Reologicheskij metod issledovaniya rastvorimosti komponentov v polimernyh kompozicijah [Rheological studies method the solubility of components in the polymeric compositions]*. Vse materialy. Kommentarii k standartam, TU, sertifikatam, 2016, No.4, Pp.17-20.
 17. Mezhdikovskij S.M., Arinshtejn A.Je., Deberdeev R.Ja. *Oligomernoe sostojanie veshhestva [The oligomeric state of matter]*. Moskva: Nauka, 2005, 252 p.
 18. Novakov I.A., Sidorenko N.V., Vaniev M.A. et al. *Fazovaja stabil'nost' i reologicheskie harakteristiki sistem termoplast-polimerizacionnosposobnoe soedinenie v uslovijah prilozhenija mehanicheskogo polja [The phase stability and rheological properties of systems thermoplastic-polymerizable compound in a mechanical field application]*. Vestnik Bashkirskogo universiteta, 2008, Vol.13, No.4, Pp.911-915.
 19. Wohlfarth C., *CRC handbook of enthalpy data of polymer-solvent systems*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006, 623 p.
 20. Filisko F.E., Raghava R.S., *Amorphous structure heat: heats of solutions versus temperature for polysulfone in o-dichlorobenzene*. J. Macromol. Sci.-Phys. B, 1976, Vol.12, No.3, Pp.317-325.

Поступила в редакцию 5 июля 2016 года.

Сведения об авторах:

Бабин Анатолий Николаевич – нач.лаб., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия; e-mail: babin_viam@mail.ru

Гусева Марина Александровна – к.х.н., с.н.с., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия; e-mail: gus.mar.alex@gmail.com

Хасков Максим Александрович – к.х.н., и.о. нач.сектора, Лаборатория исследования теплотехнических свойств, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия

Ткачук Анатолий Иванович – к.х.н., с.н.с., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия